

На правах рукописи



**МАШКОВЦЕВ МАКСИМ АЛЕКСЕЕВИЧ**

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ  
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_x$**

05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, Рычков Владимир Николаевич.

Официальные оппоненты:

Марков Вячеслав Филиппович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой физической и коллоидной химии.

Симонов Юрий Александрович, кандидат технических наук, ОАО «Гиредмет», заведующий сектором лаборатории №1.11.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Защита состоится «23» декабря 2013 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. МТ-301.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

Автореферат разослан «21» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 212.285.09, профессор,  
доктор химических наук



Ямщиков  
Леонид Федорович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Для снижения эмиссии вредных веществ автомобильным транспортом применяются трёхмаршрутные катализаторы (TWC). Эффективная работа катализаторов возможна только при стехиометрическом соотношении окислителей и восстановителей в газовой фазе. С целью поддержания стехиометрического соотношения в составе TWC используют материалы на основе оксида церия (OSC-материалы) способные обратимо поглощать или выделять кислород и тем самым компенсировать нестабильность работы двигателя.

Современные TWC расположены вблизи двигателя и функционируют при высоких температурах, достигающих 1000-1100<sup>0</sup>С, поэтому все материалы, используемые в его составе должны обладать высокой термической стабильностью.

Последние исследования показали, что наибольшей термической стабильностью обладают OSC-материалы, представляющие собой твёрдые растворы оксидов церия, циркония и РЗЭ, с преобладанием оксида циркония ( $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ).

В настоящее время является актуальной разработка технологии синтеза системы  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , обеспечивающей фазовую однородность, высокую и термически стабильную удельную поверхность, а также изучение влияния РЗЭ на физико-химические свойства системы  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ .

**Цель работ** - разработка технологии синтеза твёрдых растворов оксидов церия, циркония и РЗЭ, обладающих высокой и термически стабильной удельной поверхностью, фазовой однородностью и стабильностью фазового состава, для применения в составе автомобильных катализаторов.

Поставленная цель предполагала решение следующих задач:

1 изучить влияние гидротермальной обработки и условий её проведения на фазовый состав и удельную поверхность твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,05}Y_{0,05}O_x$ ;

2 изучить влияние условий осаждения и диспергирования суспензии гидратированных оксидов в щелочной среде на удельную поверхность системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,05}Y_{0,05}O_x$  при использовании метода гидротермальной обработки;

3 разработать технологию производства твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,05}Y_{0,05}O_x$ , характеризующегося фазовой однородностью и высокой термически стабильной удельной поверхностью;

4 провести сравнительное испытание твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,05}Y_{0,05}O_x$  на газоаналитическом стенде в составе модельного катализатора;

5 исследовать влияние введения редкоземельных элементов (La, Y, Nd) на физико-химические характеристики системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ .

#### **Научная новизна:**

– разработана новая научная идея о взаимосвязи стабилизирующего действия двойного электрического слоя на поверхности частиц в процессе гидротермальной обработки и удельной поверхности твёрдых растворов  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ ;

– установлены новые экспериментальные факты по влиянию условий проведения гидротермальной обработки (температура, длительность, окислительно-восстановительное состояние церия) на однородность фазового состава и удельную поверхность оксидной системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ ;

– впервые показано влияние условий образования и агрегирования частиц в процессе осаждения при постоянном значении pH на удельную поверхность оксидной системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ , синтезированной с применением гидротермальной обработки осадка. Осадки, полученные при pH близком к pH изоэлектрической точки, характеризуются низким зарядом и недостаточным стабилизирующим действием двойного электрического слоя, что приводит к

существенной деградации удельной поверхности оксидной системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$  при гидротермальной обработке и сушке;

– установлено влияние оксидов иттрия, лантана и неодима на основные физико-химические характеристики твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ . Показано, что только добавка неодима приводит к изменению структуры катионной подрешётки твёрдого раствора от тетрагональной до кубической. Данное изменение сопровождается увеличением параметра решётки и приводит к росту статической кислородной ёмкости системы.

### **Практическая значимость**

– разработана технология синтеза твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ , обеспечивающая фазовую однородность и высокую термически стабильную удельную поверхность оксидной системы;

– проведено испытание автомобильных катализаторов, включающих в себя OSC-материалы различных поколений:  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_x$ ,  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_x-Al_2O_3$  и  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ . Установлено, что увеличение доли оксида циркония в твёрдом растворе является наилучшим способом увеличения термической стабильности OSC-материалов.

### **На защиту выносятся:**

– технология синтеза твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ , обеспечивающая фазовую однородность, высокую и термически стабильную удельную поверхность;

– закономерности влияния условий осаждения и механохимической обработки на удельную поверхность твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ , синтезированного с применением гидротермальной обработки;

– результаты исследования влияния добавки РЗЭ на физико-химические свойства  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ ;

– результаты сравнительного испытания твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  в качестве OSC-материала в составе модельного TWC.

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались на: всероссийской научной молодёжной школе-конференции Сигма (Омск 2010), международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение» (Москва 2012), всероссийской конференции по химической технологии «Технология неорганических веществ и материалов» (Екатеринбург 2012).

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач исследований, выборе условий и проведении синтеза образцов твёрдых растворов и катализаторов, проведении всего комплекса исследований, обработке и трактовке полученных результатов, написание статей в соавторстве с научным руководителем и коллегами.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 5 статей в журналах из перечня ведущих периодических изданий, рекомендованных ВАК.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, содержит 105 страницу, включая 40 рисунков, 7 таблиц и списка использованной литературы из 105 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, необходимость повышения термической стабильности OSC-материалов и разработки технологии синтеза твёрдых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ .

**В первой главе** приведён обзор литературных данных в области основных аспектов применения материалов, обладающих кислородной ёмкостью, в автомобильном катализе, отмечены основные этапы их эволюции, охарактеризованы наиболее важные физико-химические свойства данных материалов. Кроме того, проведён обзор основных групп технологий синтеза твёрдых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  с использованием действующих на сегодняшний день международных патентов и недавно опубликованных работ. Установлены основные закономерности в области синтеза твёрдых растворов, выбраны направления исследования.

**Во второй главе** описаны применяемые в работе методики синтеза образцов и охарактеризованы используемые методы исследования и измерения основных свойств твёрдых растворов.

Для синтеза образцов использовали растворы нитратов циркония, церия, иттрия, лантана и неодима, полученные путём растворения соответствующих карбонатов или оксидов в азотной кислоте. Растворы индивидуальных металлов смешивались в необходимом соотношении и разбавлялись дистиллированной водой до концентрации суммы оксидов 80 г/л. Для исследования влияния условий синтеза на удельную поверхность и фазовую однородность твёрдого раствора была выбрана система состава  $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_x$ . Осаждение производили путём медленного прикапывания 25% раствора аммиака. Осаждение заканчивали при достижении pH суспензии значения 10. Далее суспензия гидратированных оксидов подвергалась гидротермальной обработки при температуре 100 и 130<sup>0</sup>С в течение различных отрезков времени. После гидротермальной обработки образцы фильтровали, обрабатывали изопропиловым спиртом, сушили и прокаливали.

Для исследования влияния окислительно-восстановительного состояния церия на свойства твёрдого раствора после завершения осаждения церий окисляли при помощи пероксида водорода или кислорода воздуха.

С целью увеличения удельной поверхности была предложена процедура механохимического диспергирования суспензии гидратированных оксидов после завершения осаждения. Данная обработка проводилась при варьировании pH суспензии от 8 до 10 и концентрации потенциалопределяющих ионов (ионов аммония) от 25 до 50 г/л в пересчёте на нитрат аммония. Механохимическая обработка производилась при использовании ротационного диспергатора при скорости вращения насадки 15000 об./мин. на протяжении 100 с.

Для исследования влияния условий образования и агрегирования гидратированных оксидов готовилась серия образцов, осаждённых при постоянном pH путём одновременного сливания реагентов. Осаждения проводилось при значениях pH от 1 до 11 с шагом 1 ед. Далее полученные суспензии выдерживали 30 минут, pH поднимали до 10 путём прикапывания аммиака при перемешивании, подвергали гидротермальной обработки, фильтрации, обработке ИПС, сушке и прокаливанию.

**В третьей главе** изучен вопрос влияния окислительно-восстановительного состояния церия на фазовый состав твёрдого раствора, показано изменение характеристик поверхности системы с увеличением длительности гидротермальной обработки, установлена зависимость удельной поверхности системы от условий механохимического диспергирования осадка и от условий осаждения при постоянном pH.

Использование гидротермальной обработки при синтезе системы  $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_x$  приводит к увеличению удельной поверхности, однако происходит нарушение фазовой однородности твёрдого раствора, что проявляется в расщеплении пиков на рентгенограммах, приведённых на рисунке 1. Сделан вывод о том, что во время гидротермальной обработки происходит частичное окисление церия кислородом воздуха по реакции:





Четырёхвалентный церий обладает большей скоростью сополимеризации с гидратированным оксидом циркония, чем трёхвалентный, что и обуславливает формирование различных по составу фаз в процессе синтеза. Для предотвращения этого предложено полное окисление церия перед гидротермальной обработки кислородом воздуха или пероксидом водорода. При этом нарушение фазовой однородности не происходит.

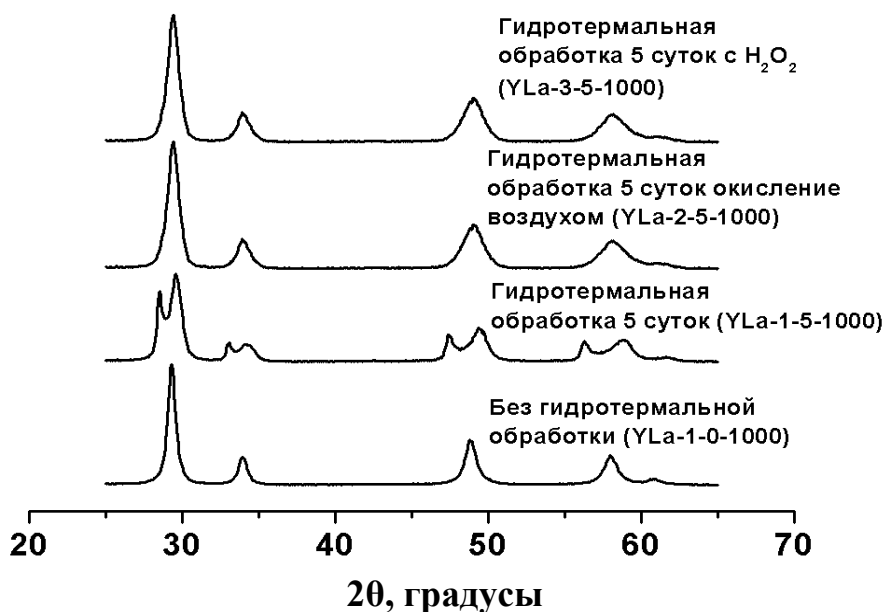


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов

Влияние гидротермальной обработки и предварительного окисления церия на удельную поверхность отображено в таблице 1. Ввиду того, что при использовании пероксида водорода удаётся добиться фазовой однородности и высокой удельной поверхности далее во всех опытах с использованием гидротермальной обработки предварительно церий окисляли пероксидом водорода.

Таблица 1 – Влияние гидротермальной обработки на характеристики поверхности системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$

Шифр	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Объём пор, мл/г		Диаметр пор, А	
	500 <sup>0</sup> С	1000 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С	1000 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С	1000 <sup>0</sup> С
без г/о	76	11	0,09	0,04	36	85
г/о	122	29	0,25	0,15	60	170
O <sub>2</sub> + г/о	130	25	0,29	0,13	75	173
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + г/о	152	31	0,33	0,18	65	193

На следующем этапе работы изучали зависимость характеристики поверхности системы от времени и температуры гидротермальной обработки. На рисунке 2 показана зависимость свежей и термически стабильной удельной поверхности системы от времени гидротермальной обработки при температуре 100 и 130<sup>0</sup>С.

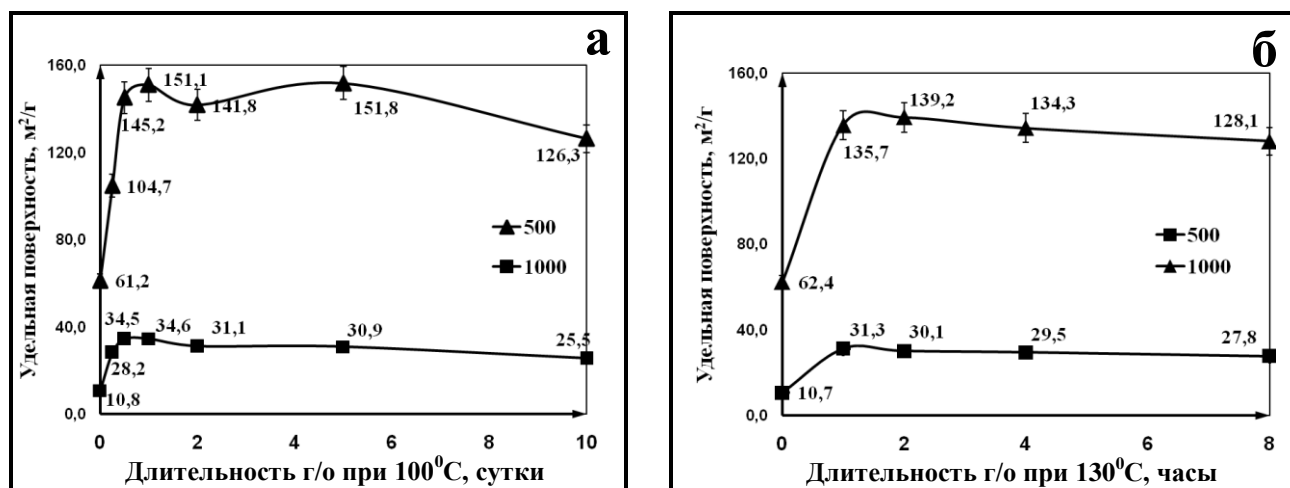


Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  от длительности гидротермальной обработки, а – г/о при 100<sup>0</sup>С, б – г/о при 130<sup>0</sup>С.

Показано, что гидротермальная обработка приводит к росту удельной поверхности и объёма пор в три раза, диаметр пор увеличивается в полтора раза. Интересно, что в первый период гидротермальной обработки происходит резкий рост показателей удельной поверхности, далее происходит плавное снижение. Наиболее чётко это наблюдается на зависимости объёма пор от времени гидротермальной обработки, представленной на рисунке 3. Такое поведение системы было объяснено с позиции протекания в ходе гидротермальной обработки процессов плавной дегидратации, которые приводят к росту удельной поверхности, и процессов коалесценции, ведущих к её снижению. Аппроксимация зависимости удельной поверхности от времени гидротермальной обработки на процессы дегидратации и коалесценции приведена на рисунке 4. Для увеличения стабильности дисперсной системы и подавления процессов коалесценции предложено формирования устойчивого ДЭС на поверхности частиц.

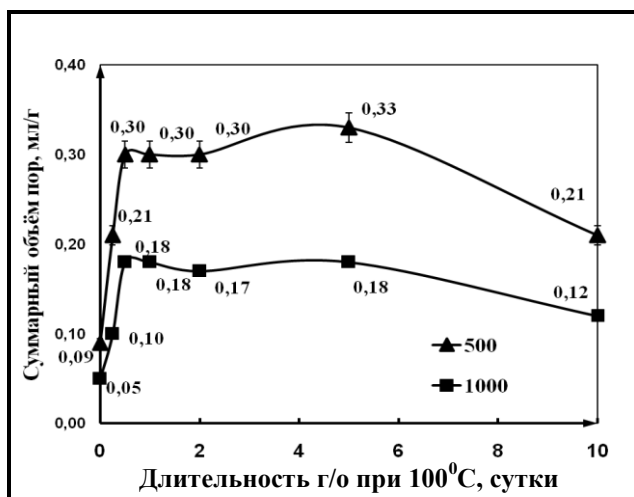


Рисунок 3 – Зависимость объёма пор от длительности гидротермальной обработки при температуре 100°C.

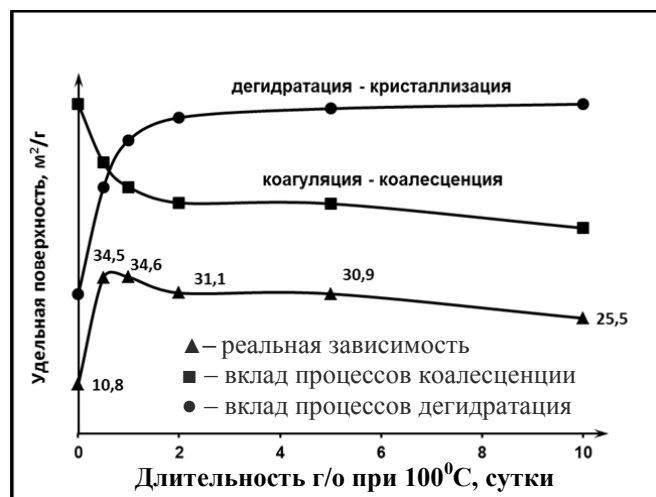


Рисунок 4 – Зависимость удельной поверхности системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  от длительности гидротермальной обработки.

Известно, что устойчивость дисперсных систем, обладающих высокой поверхностной энергией, во многом поддерживается благодаря существованию двойного электрического слоя. Защитное действие двойного электрического слоя определяется двумя основными параметрами: потенциалом и толщиной. Схематическое строение частицы гидратированного твёрдого раствора оксидов церия, циркония и РЗЭ в процессе гидротермальной обработки в щелочной среде изображено на рисунке 5.

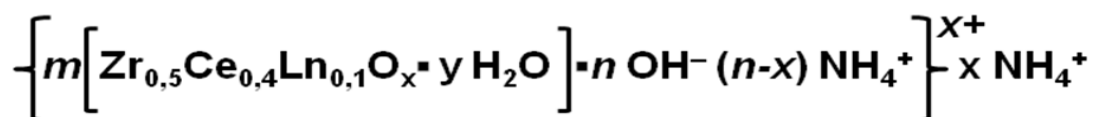


Рисунок 5 – Схематическое строение мицеллы твёрдого раствора оксидов церия, циркония и РЗЭ

В процессе диспергирования происходит разрушение агломератов или пептизация осадка, при этом поверхность частиц насыщается  $OH^-$  группами, заряд и стабилизирующее действие ДЭС увеличиваются. Влияние диспергирования на размер частиц показано на рисунке 6. На рисунке 7 показано влияние условий диспергирования на удельную поверхность системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ .

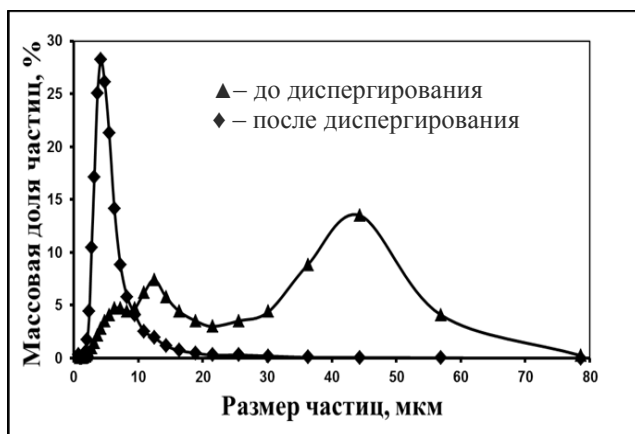


Рисунок 6 – Распределение частиц суспензии гидратированных оксидов по размерам

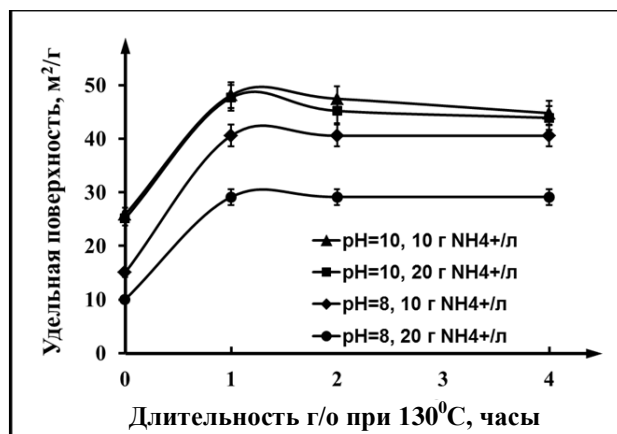


Рисунок 7 – Зависимость удельной поверхности от длительности гидротермальной обработки при диспергировании в различных условиях

Показано, что удельная поверхность системы зависит от факторов, определяющих свойства ДЭС: с ростом pH растёт заряд ДЭС и соответственно его стабилизирующее действие, с ростом концентрации противоионов происходит сжатие ДЭС, соответственно его стабилизирующее действие снижается. Таким образом, благодаря использованию процедуры механохимического диспергирования осадка в щелочной среде при pH=10 удалось повысить удельную поверхность системы более чем полтора раза.

На следующем этапе работы изучили влияние условий формирования и агрегирования зародышей гидратированных оксидов с использованием метода осаждения при постоянном значении pH на удельную поверхность твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ . Заряд поверхности гидратированных оксидов обусловлен формированием на поверхности гидроксокомплексов различного состава. В условиях избыточной кислотности на поверхности преобладают положительно заряженные гидроксокомплексы, а при условии избытка гидроксил-ионов – отрицательно заряженные. pH изоэлектрической точки для гидратированного оксида циркония по литературным данным близко к 5. Схематическое изображение изменения заряда поверхности гидроксида циркония с ростом pH показано на рисунке 8. На рисунке 9 показана зависимость удельной поверхности системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  от величины

pH при осаждении. Минимальная удельная поверхность характерна для образцов, полученных вблизи pH изопотенциальной точки. Заряд ДЭС на поверхности образованных частиц определяется зарядом поверхностных полигидрокомплексов и зависит от pH среды. Чем больше отклонение pH осаждения от pH изопотенциальной точки, тем больше заряд и соответственно стабилизирующее действие ДЭС. При увеличении значения pH выше девяти и при снижении ниже двух происходит падение удельной поверхности, что объяснено с позиции роста степени пересыщения раствора в местах зародышеобразования.

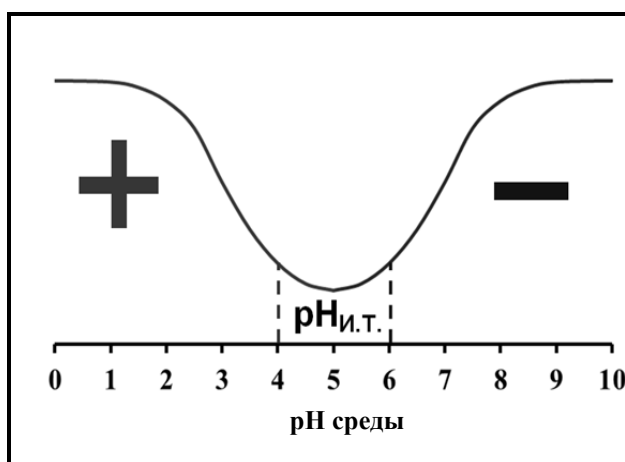


Рисунок 8 – Зависимость модуля заряда поверхности гидроксида циркония от pH среды

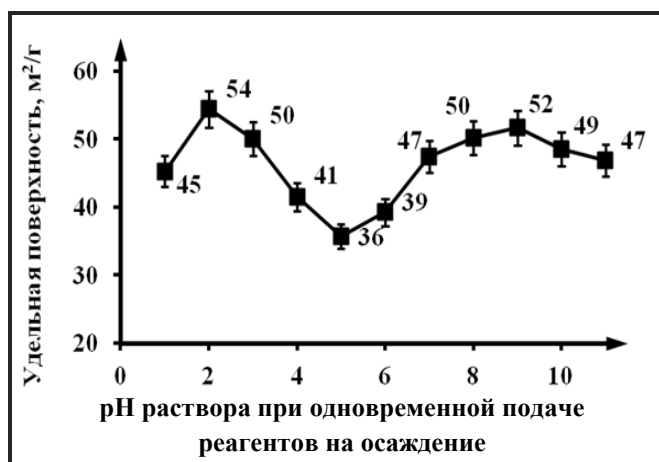


Рисунок 9 – Зависимость удельной поверхности системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  от pH осаждения. Температура обработки образцов – 1000<sup>0</sup>С

В четвёртой главе разработана принципиальная технологическая схема производства оксидной системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ , выявлены основные технологические переделы, указаны наиболее важные параметры процессов, предложены варианты исполнения основного оборудования. При реализации технологической схемы наработана опытная партия материала  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ , проведены испытания твёрдого раствора в составе модельных катализаторов.

На основании результатов исследований, описанных в третьей главе, была выбрана технология синтеза, обеспечивающая фазовую однородность материала

$Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  и максимальную термически стабильную удельную поверхность. Технологическая блок-схема приведена на рисунке 10.

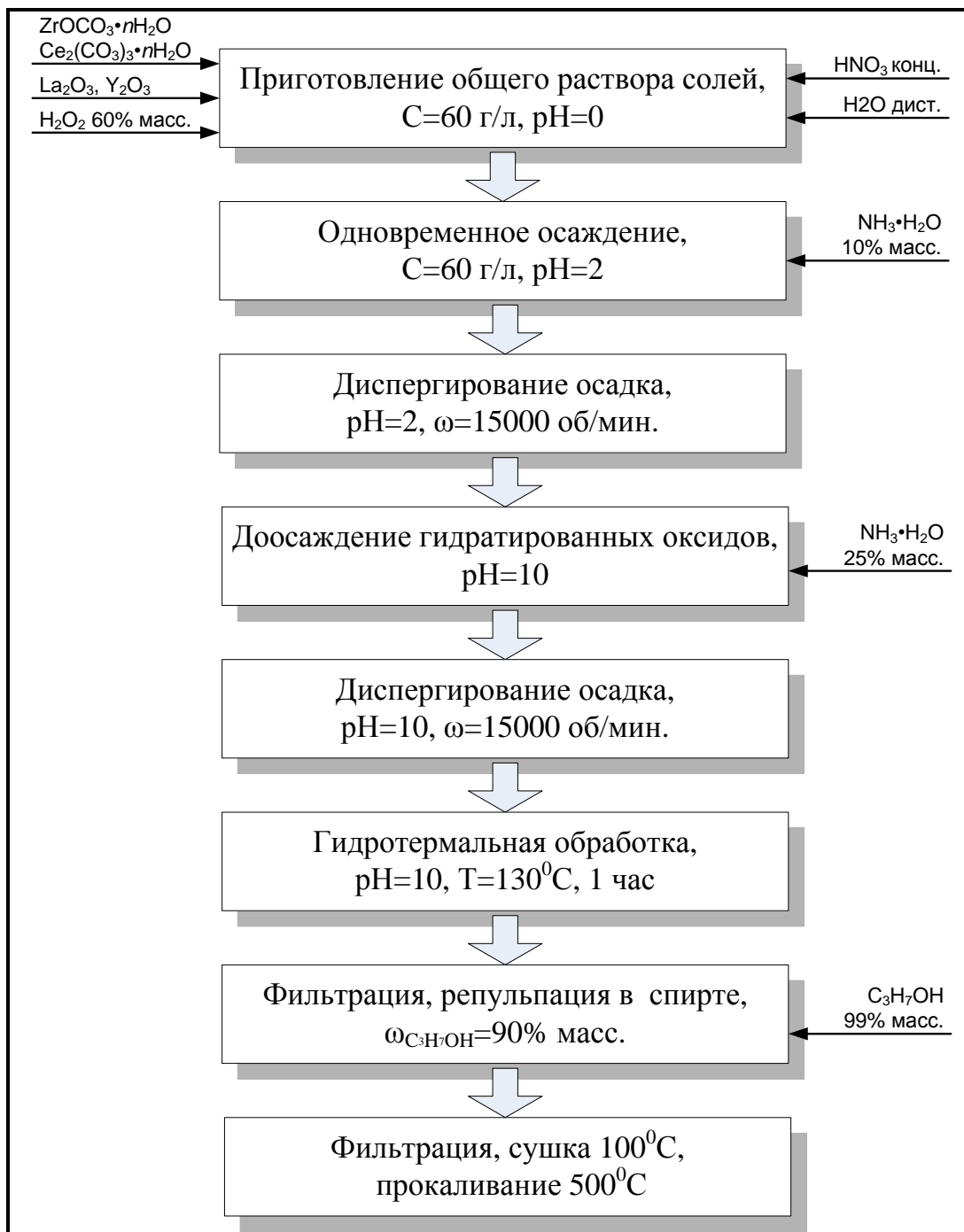


Рисунок 10 - Общая технологическая схема получения  
твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$

По описанной технологии была синтезирована опытная партия твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  для испытания в составе модельных катализаторов очистки выхлопных газов. Синтезированный материал характеризовался

фазовой однородностью вплоть до температуры  $1100^{\circ}\text{C}$ , обладал удельной поверхностью  $180 \text{ м}^2/\text{г}$  в исходном состоянии и  $54 \text{ м}^2/\text{г}$  после обжига при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение часа. Описанный материал использовался для создания модельного катализатора состава  $\text{Pd-Rh}/(\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_x + \text{Al}_2\text{O}_3)$  на предприятии ООО «Экоальянс», где были проведены сравнительные испытания. В качестве образцов сравнения использовали катализаторы, в состав которых входили OSC-материалы, промышленно выпускаемые в России: твёрдый раствор  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_x$  и композиционная система  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_x - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Результаты испытаний катализаторов приведены на рисунке 11.

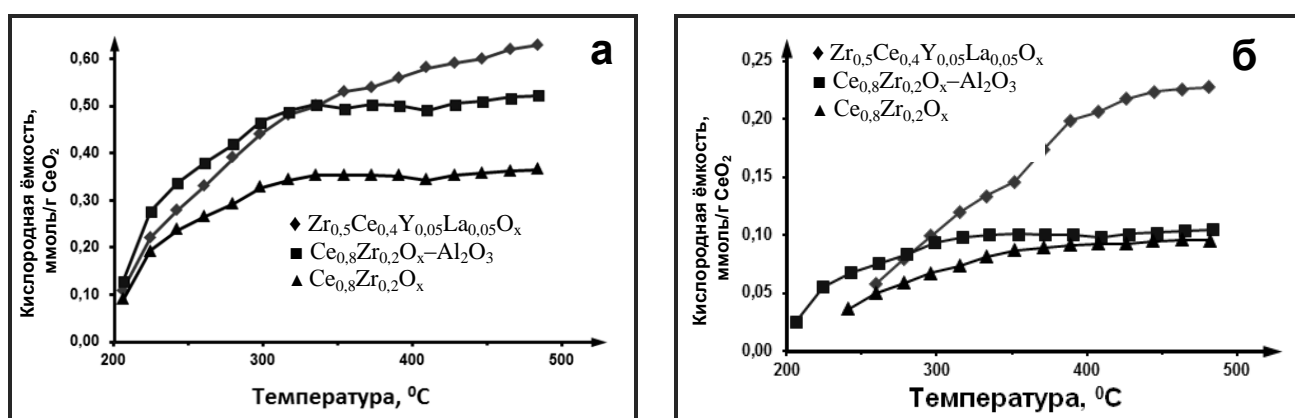


Рисунок 11 – Зависимость кислородной ёмкости катализаторов с различными OSC-материалами от температуры, а – свежеприготовленные катализаторы, б – после старения при  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение четырёх часов

В исходном состоянии катализаторы с различными OSC-материалами сопоставимы по динамической кислородной ёмкости, однако после искусственного старения кислородная ёмкость катализатора с твёрдым раствором  $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_x$  существенно выше кислородной ёмкости катализатора с композиционной системой. Показатели каталитической активности в реакциях очистки выхлопных газов согласуются с кислородной ёмкостью: в исходном состоянии все образцы близки, после старения по всем показателям лучше катализатор с твёрдым раствором  $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_x$ . Таким образом, разработана технология производства OSC-материала обладающего большей термической стабильностью, чем все промышленно производимые в России на сегодняшний день.

В пятой главе произведено комплексное сравнительное исследование влияния добавки оксидов лантана, иттрия и неодима на основные физико-химические свойства твёрдых растворов  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$  (где  $Ln = La, Nd, Y$ ). Сделан вывод о стабилизирующем влиянии оксида неодима на решётку твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$  и на его окислительно-восстановительные свойства. Показано, что увеличение удельной поверхности при модифицировании прямо пропорционально основности используемого РЗЭ.

В таблице 2 приведен перечень и основные свойства исследуемых образцов. Показано, что добавка РЗЭ приводит к увеличению удельной поверхности, причём удельная поверхность тем больше, чем больше основность РЗЭ. Добавка РЗЭ приводит к незначительному снижению размеров ОКР образцов, а также приводит к росту параметра решётки. Наибольшее увеличение параметра решётки характерно для образца с неодимом. При помощи спектроскопии Рамана установлено образование в этом образце тетрагонального метастабильного твёрдого раствора  $t''$ , тогда как для всех остальных образцов характерно образование тетрагональных твёрдых растворов  $t'$ .

Таблица 2 – Образцы для исследования влияния РЗЭ на физико-химические свойства твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$

Состав	Удельная поверхность, $m^2/g$		Размер кристаллитов после $1000^0C$ , нм	Параметр решётки после $1000^0C$ , Å
	После $500^0C$	После $1000^0C$		
$Zr_{0,56}Ce_{0,44}O_x$	129,6	25,1	13,4	5,2181
$Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,1}O_x$	148,1	28,0	11,8	5,2226
$Zr_{0,5}Ce_{0,4}Nd_{0,1}O_x$	155,3	31,1	11,9	5,2604
$Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,1}O_x$	172,3	43,7	11,3	5,2487

На рисунках 12 и 13 показано, что статическая кислородная ёмкость согласуется с параметром решётки твёрдых растворов: соответственно наибольшей кислородной ёмкостью обладает образец с неодимом. Таким образом, наиболее эффективным признано модифицирование твёрдых растворов



лантаном (с точки зрения роста удельной поверхности) и неодимом (с точки зрения увеличения кислородной ёмкости).

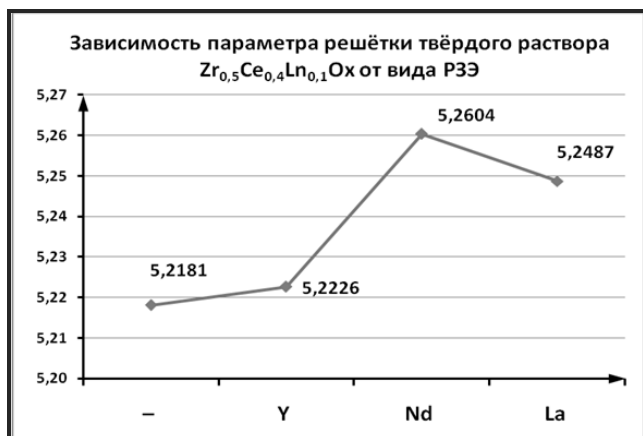


Рисунок 12 – Зависимость параметра решётки твёрдого раствора от добавки РЗЭ

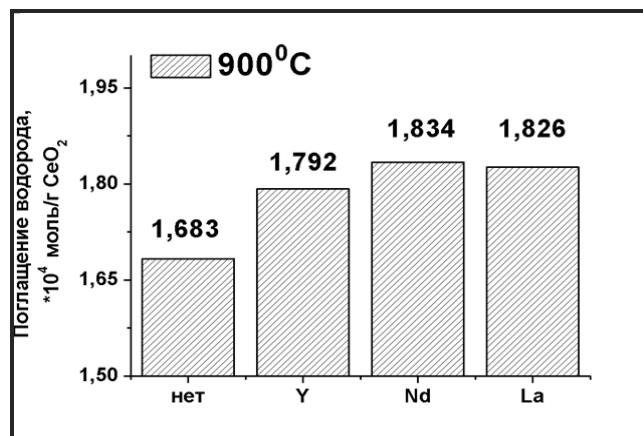


Рисунок 13 – Результаты измерения статической кислородной ёмкости образцов

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние условий проведения гидротермальной обработки на свойства структуры и на характеристики поверхности оксидной системы  $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_x$ . Установлено влияние окислительно-восстановительного состояния ионов церия на однородность фазового состава оксидной системы. Получены данные о влиянии длительности и температуры гидротермальной обработки на удельную поверхность системы и на топологию пор.

2. Предложена концепция увеличения защитного действия ДЭС на поверхности частиц за счёт механохимического диспергирования осадка в щелочной среде. Применение предложенного подхода обеспечило увеличение удельной поверхности оксидной системы более чем в полтора раза. Показана взаимосвязь между факторами, определяющими свойства ДЭС в процессе механохимического диспергирования, и удельной поверхностью готовой оксидной системы.

3. Исследовано влияние условий образования и агрегирования частиц в процессе осаждения при постоянном значении pH на удельную поверхность оксидной системы  $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_x$ , синтезированной при применении

механохимического диспергирования и г/о осадка. Установлено, что осадки, полученные при pH близком к  $pH_{и.т.}$  обладают наименьшей удельной поверхностью. Наибольшей удельной поверхностью обладают оксидные системы, полученные при pH равном 2 и 9.

4. Разработана технология производства твёрдого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$ , обеспечивающая фазовую однородность и высокую термически стабильную удельную поверхность оксидной системы. Данная технология может быть применена к широкому классу подобных систем, отличающихся соотношением оксидов церия и циркония, а также типом используемых модификаторов.

5. Произведено испытание каталитической активности и измерение динамической кислородной ёмкости автомобильных катализаторов, включающих в себя OSC-материалы различных поколений:  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_x$ ,  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_x-Al_2O_3$  и  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_x$  х. Установлено, что увеличение доли оксида циркония в твёрдом растворе является наилучшим способом увеличения термической стабильности OSC-материалов.

6. Исследовано влияние модифицирования твёрдого раствора оксидов церия и циркония оксидами лантана, иттрия и неодима на основные физико-химические свойства. Показано, что модифицирование приводит к увеличению стабильности фазового состава, росту удельной поверхности и статической кислородной ёмкости оксидной системы. Установлена взаимосвязь между статической кислородной ёмкостью и параметром решётки твёрдых растворов  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$ .

7. Установлено, что при модифицировании твёрдого раствора  $Zr_{0,56}Ce_{0,44}O_x$  десятью массовыми процентами оксида неодима происходят изменения структуры катионной подрешётки, описываемые фазовым переходом  $t' \rightarrow t''$ . Данное изменение структуры проявляется в необычайно сильном увеличении параметра решётки и сопровождается ростом статической кислородной ёмкости.

**Основные материалы по теме диссертации изложены в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:**

1. Афанасьев, А. С. Исследование влияния высоких температур на свойства оксидной системы Ce-Zr-Al-O [Текст] / А.С. Афанасьев, А.С. Волков, А.С. Карпов, М.А. Машковцев, О.И. Ребрин // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – №1. – С. 63-66.

2. Аликин, Е. А. Исследование влияния распылительной сушки растворов нитратов на свойства получаемой оксидной системы Ce-Zr-Al-O [Текст] / Е.А. Аликин, А.С. Афанасьев, А.С. Волков, М.А. Машковцев, О.И. Ребрин // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – №5. – С. 41-43.

3. Машковцев, М. А. Подбор модифицирующих добавок для повышения устойчивости Pd-катализаторов дожигания метана к водяным парам [Текст] / М.А. Машковцев, А.К. Худорожков, И.Э. Бекк, А.В. Порсин, И.П. Просвирин, В.Н. Рычков, В.И. Бухтияров // Катализ в промышленности. – 2011. – №4. – том 2, с. 63-71.

4. Машковцев, М. А. Синтез и физико-химические свойства материалов состава  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x$  (где  $Ln = Y, La, Nd$ ) в качестве компонента автомобильных трёхмаршрутных катализаторов [Электронный] / М.А. Машковцев, Е.А. Аликин, А.С. Волков, А.С. Афанасьев, В.Н. Рычков // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6 (часть 4). – с. 895-900.

5. Mashkovtsev, M. A. Selection of modifying additives for improving the steam tolerance of methane afterburning palladium catalysts [Текст] / М.А. Mashkovtsev, V.N. Rychkov, A.K. Khudorozhkov, I.E. Beck, A.V. Porsin, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov // Catalysis in Industry. – 2011. – Vol. 3. – № 4. – p. 350-357.

### **В других изданиях:**

6. Худорожков, А. К. Биметаллические палладиевые катализаторы полного окисления метана: приготовления и свойства [Текст] / А.К. Худорожков, И.Э. Бекк, М.А. Машковцев, И.П. Просвирин, В.И. Бухтияров // Тезисы докладов Всероссийской научной молодёжной конференции Сигма 2010.

7. Машковцев, М. А. Основные тенденции синтеза систем на основе оксида церия для автомобильного катализа [Текст] // Тезисы доклада на международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение». – 2012.

8. Машковцев, М. А. Исследование влияния процесса гидротермальной обработки на свойства системы  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,05}Y_{0,05}O_x$  [Текст] / М.А. Машковцев, А. В. Милюкин // журнал «Научная перспектива». – 2012. – с. 90-93.

9. Машковцев, М. А. Изучение влияния примесей редкоземельных элементов, присутствующих в нитрате церия после экстракционного выделения на физико-химические свойства твёрдого раствора  $(Ce_{1-x}Ln_x)_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  [Текст] / М.А. Машковцев, А.С. Волков, А.С. Афанасьев, А.С. Карпов // Тезисы IV Всероссийской конференции по химической технологии «Технология неорганических веществ и материалов». – 2012. – с. 426-427.

Подписано в печать 19.11.13 Формат 60х84 1/16  
Бумага типографическая. Печать офсетная.  
Тираж 100 экз. Заказ 11478

Отпечатано в типографии  
ООО «Форзац»  
Г. Ревда, ул. Карла Либкнехта, 55  
Тел.: (343) 97-337-82